

Corresponds to
JP-B 1 - 058 148

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭59-232954

⑫ Int. Cl.³
C 04 B 15/06

識別記号
厅内整理番号
6542-4G

⑬ 公開 昭和59年(1984)12月27日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 摂水性成形硬化体の製造方法

48-46

⑫ 特 願 昭58-105516
⑬ 出 願 昭58(1983)6月13日
⑭ 発明者 小名功

⑫ 発明者

臼井勝利
市原市青葉台 5-12-17
⑬ 出願人
トーレ・シリコーン株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目
8番地

千葉県君津郡袖ヶ浦町久保田28

明細書

1. 発明の名称

摂水性成形硬化体の製造方法

2. 審査請求の範囲

(A) CaO 単位を主成分として含む石灰質原料と
SiO₂ 単位を主成分として含むケイ酸質原料

100 重量部

(B) R(CH₂)_nSiO₂, R(CH₂)_nSiO₂ および

RSiO₂ (式中, R は炭素原子数 4 ~ 12 個の
アルキル基) から選択されるシロキサン単位
を 1 分子中に少なくとも 1 個有し, かつ, 1
分子中のシロキサン単位の総数が 2 ~ 20 個の
範囲内であるオルガノポリシロキサン

0.05 ~ 10 重量部

(C) 任意量の水

とを混合し, 成形した後乾燥または蒸気養生
後乾燥することを特徴とする摂水性成形硬化
体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は, 摂水性成形硬化体の製造方法に関

するものであり, 詳しくは, 石灰質原料とケイ
酸質原料を主原料とする, 特に, 建築材料とし
て有用な軽量気泡コンクリートの耐候性のある
摂水性を付与した摂水性成形硬化体の製造方法
に関するものである。

従来, 石灰質原料とケイ酸質原料を主原料と
する成形硬化体は起泡剤の添加または無添加で,
高圧蒸気養生, 常圧蒸気養生, 湿潤養生, 気乾
養生等により製造され, 断熱材, 保溫材, コン
クリート, モルタル, スチームパイプ, セメント
瓦, スレート等として広い範囲で使用されて
いる。特に近年, 建築材料としての軽量気泡コン
クリートはめざましい発展をとげ, 使用量も
年々増大してきている。

しかし, これらの成形体, 特に, 軽量気泡コン
クリートは吸水性が大きいため, 表面に摂水
剤を塗布・含浸するか, または添加して水の侵
入を防止する必要がある。シリコーンを摂水剤
として内部添加したものについては次の発明が
ある。例えば, 特開昭58-2252号公報にはジ

メチルポリシロキサン、特開昭57-123851号公報にはジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルハイドロジエンポリシロキサンまたはメチルカルボキシル変性ポリシロキサンをアニオン系界面活性剤で乳化したもの、特開昭55-42272号公報にはジメチルポリシロキサン、アミノ基含有ポリシロキサン、オレフイン含有ポリシロキサン、弗素含有ポリシロキサンおよびアルコール変性ポリシロキサン、特開昭55-85452号公報にはメチルフェニルポリシロキサンおよびクロルフェニルメチルポリシロキサン、特開昭55-90460号公報にはメチルシリコーンワニス、フェニルメチルシリコーンワニス、シリコーン・エポキシ変性ワニス、シリコーン・アルキド変性ワニス、シリコーン・アクリル変性ワニスおよびシリコーン・ポリエステル変性ワニスを撥水剤として添加することが開示されている。

上記に引用した種々のオルガノポリシロキサンを添加することにより、撥水性の効果の程度の差は多少あるが、確実に撥水性を示すようになる。

-3-

ことにより、耐候性を有する優れた撥水性（すなわち、撥水性の持続性）が得られることを見出したものである。

すなわち、本発明は、

(A) CaO 単位を主成分として含む石灰質原料と SiO_2 単位を主成分として含むケイ酸質原料

100 重量部

(B) $\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_2$, $\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_2$ および

RSiO_2 (式中、Rは炭素原子数4~12個のアルキル基)から選択されるシロキサン単位を1分子中に少なくとも1個有し、かつ、1分子中のシロキサン単位の総数が2~20個の範囲内であるオルガノポリシロキサン 0.05~10 重量部

(C) 任意量の水

とを混合し、成形した後乾燥または蒸気養生後乾燥することを特徴とする撥水性成形硬化体の製造方法に関するものである。

本発明に使用される(A)成分のうち、石灰質原料は CaO 単位を主成分として含むものであればよく、これには微粉砕した生石灰、石灰石、消石灰、セ

特開昭59-232954(2)

しかし、いずれも、屋外に曝露しておくと、比較的容易に撥水性が消失ないし低下するという欠点があることが判明した。

また、特開昭57-92561号公報にはケイ素原子に結合するオルガノ基の10個以上が少なくとも4個の炭素原子数を有するアルキル基であり、かつ、ケイ素原子1個当たり平均で0.01~2.0個のアルコキシ基を有するオルガノポリシロキサンを撥水剤として添加することが開示されている。

この撥水剤はある範囲内では耐候性を有しているが、アルコキシ基を含有しているため、アルカリ性のスラリー中ではアルコールが遊離し、作業環境の汚染、人体への悪影響、火災爆発の危険性もあり、取扱い上および環境整備の面で細心の注意が必要である。

本発明者らは、上記欠点を解決するためシリコーン添加剤について試験研究した結果、石灰質原料とケイ酸質原料を主原料とする成形硬化体を製造する際、特定範囲のアルキル基と特定範囲の重合度を有するオルガノポリシロキサンを添加する

-4-

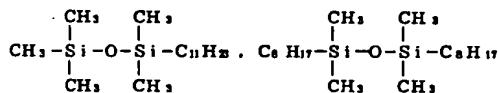
メント、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、等があげられる。もう一方のケイ酸質原料は SiO_2 単位を主成分として含むものであればよく、これにはシリカ、砂、ケイ石、粘土、バーライト、ケイソウ土、岩石粉（例えば長石粉、石英粉）、ガラス粉末等が例示される。前者と後者の配合割合は用途によって大きく異なるため、特に限定するものではない。

本発明に使用される(B)成分のオルガノポリシロキサンは $\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_2$, $\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_2$ および RSiO_2 (式中、Rは炭素原子数4~12個のアルキル基、すなわち、ブチル基からドデシル基までの範囲であり、その異性体も使用できる。)から選択されるシロキサン単位を1分子中に少なくとも1個有するものである。したがって、(B)成分のオルガノポリシロキサンは上記のシロキサン単位の1種~3種から構成されていてもよいし、また、それと $\text{R}'\text{SiO}_2$, $\text{R}'_2\text{SiO}_2$, $\text{R}'_3\text{SiO}_2$ および SiO_2 (式中、R'は同一か相異なる1価炭化水素基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル

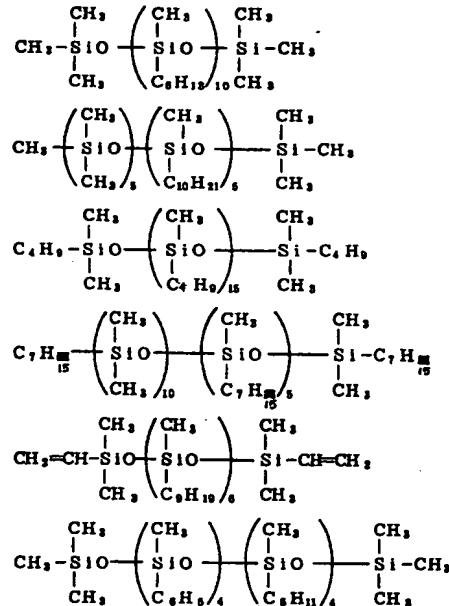
基、ビニル基、アリル基が例示されるが、撥水性の点から好ましいのはメチル基である。)から選択されるシロキサン単位との組合せから成り立っていてもよい。

Rの炭素原子数を4~12個としたのは4より小さい場合は耐候性が十分でなく、また、炭素原子数が12より大きくなると撥水性が低下する傾向があるためであり、特に好ましい範囲は炭素原子数が5~10個のものである。なお、1分子中のRは同一でも異なってもよい。また、もう一つの限定条件である1分子中のシロキサン単位の総数が2~20個の範囲内としたのは、その範囲を外れると優れた撥水性とその撥水性の十分な耐候性が得られなくなるからである。

次に、(B)成分の具体例をあげる。



特開昭59-232954(3)



およびシロキサン単位の総数が20個までのオルガ

-7-

-8-

ノポリシロキサンレジン。

このオルガノポリシロキサンの添加量は、(A)成分100重量部(石灰質原料とケイ酸質原料との合計量)に対し、0.05~10重量部の範囲で添加される。0.05重量部以下では十分な撥水性を有する成形硬化体が得られないし、10重量部を越えると成形硬化体の強度が低下するためである。好ましい添加量は0.5~8重量部である。

(B)成分のオルガノポリシロキサンを製造する方法の1例をあげると、シロキサン単位が20までのSiH基を含有するオルガノポリシロキサンに、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 CH_3 のような不飽和化合物を付加反応させることにより、容易に製造できる。また、他の1例としては、 $\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{SiC}_6\text{H}_5$ 、 $\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{SiC}_6\text{H}_4$ 、 RSiC_6H_5 から選択されるケイ素化合物を水の存在下加水分解して縮合反応させるか、上記から選択されるケイ素化合物と $\text{R}_2\text{SiC}_6\text{H}_5$ 、 $\text{R}_2\text{SiC}_6\text{H}_4$ 、 $\text{R}^1\text{SiC}_6\text{H}_5$ 、 SiC_6H_4 から選択されるケイ素化合物とを水の存在下加水分解して縮合反応させることによって製造できる。ただし、この場合、加水分解縮合後のシ

ロキサン単位の総数が20を越えないような条件を選定することが重要である。

(C)成分の水は(A)成分をスラリー化するためのものであり、通常は(A)成分100重量部に対し、水10~300重量部添加されるが、条件によっては1000重量部を越える場合もあって、特定されないため任意量とするものである。

上記した(A)~(C)成分以外に、必要に応じて他の成分を添加することができる。例えば、酸化マグネシウム、アルミナ、酸化鉄などの金属酸化物、アスベスト、合成繊維、ガラス繊維、合成樹脂粉末、などの補強剤、木屑、鉱物油、(B)成分以外のオルガノポリシロキサン、界面活性剤、金属粉末などの発泡剤、硬化促進剤、防錆剤、着色剤などがあげられる。

本発明は(A)~(C)成分または(A)~(C)成分と他の添加剤を混合してスラリー状とし、型に流し込んで成形し、そのまま乾燥するかまたは半硬化ないし硬化状態で、50~200℃常圧~高圧、乾熱ないし湿熱(ステーブル)から選択される条件で養生する

および湿润養生

ことによって(蒸気養生の場合はそのあとで更に乾燥する。)耐候性のある優れた撥水性を有する成形硬化体を製造することができる。

本発明の成形硬化体は、耐候性のある優れた撥水性を有するため、特に、軽量気泡コンクリート、ケイ酸カルシウム板として有用であるが、これ以外にコンクリート、モルタル、スチームパイプ、セメント瓦、スレート等にも有用である。

次に、実施例をあげて説明する。実施例および比較例中の部とあるのは重量部を意味し、粘度は25℃における値である。

なお、撥水性試験は5×5×3cmに切断した成形硬化体の表面の3箇所に、約0.03グラムの水滴をそれぞれ滴下し、その撥水状態を観察して、次の5段階で評価した。

- 30分後も水滴は球状に保たれ、撥水性は非常に良好。
- 20分後には水滴は半球状となるが、撥水性は良好。
- △ 10分後には水滴はくずれるが吸収されるま

-11-

なった。その結果を第2表に示す。

本発明による成形体はウエザーメーターで30時間照射しても、撥水性は照射前と変わらず、耐候性が非常に良好であるのに対し、比較例としてあげた従来使用のジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサンおよび本発明の条件から外れるオルガノポリシロキサンを使用した成形体は、いずれもウエザーメーター照射後急激に撥水性が低下し、耐候性が劣ることが判明した。

特開昭59-232954(4)

でに至らず、撥水性はやや良好。

× 2~3分後に水滴は吸収、拡散され、撥水性は悪い。

×× 水滴は直ちに吸収、拡散され、撥水性は非常に悪い。

実施例1

ポルトランドセメント90部、100メッシュ通過のケイ石粉10部、アルミニウム酸粉末1部をプロペラ式攪拌機を有する混合槽でゆっくり混合後、15部の水と第1表に示すオルガノポリシロキサンをそれぞれ2部添加し、高速で3分間混合した。このスラリーを15×15×3cmの型枠に流し込み、湿度100%の室内で3日間湿润養生して発泡硬化させた。次いで、成形体を型枠から取下した後、170℃の熱風循環式オーブン中で3時間加熱して乾燥した。いずれの成形体も堅固であり、比重は約0.79/cm³であった。

この成形体を5×5×3cmに切断し、サンシャイン型ウエザーメーターで15時間および30時間照射し、照射しなかったものも含め撥水性の試験を行

-12-

第1表

	N _o	オルガノポリシロキサン	粘度 (est)
本発明	1	$\text{CH}_3-\text{SiO}-\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_{10} \end{array}\right)-\text{Si}-\text{CH}_3$	12
	2	$\text{CH}_3-\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_{10} \end{array}\right)-\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_{10} \end{array}\right)-\text{Si}-\text{CH}_3$	25
	3	$\text{CH}_3-\text{SiO}-\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_{10} \end{array}\right)-\text{Si}-\text{CH}_3$	95
比較例	4	$\text{CH}_3-\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)-\text{Si}-\text{CH}_3$	20
	5	$\text{CH}_3-\text{SiO}-\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_{10} \end{array}\right)-\text{Si}-\text{CH}_3$	480
	6	$\text{CH}_3-\text{SiO}-\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_{10} \end{array}\right)-\text{Si}-\text{CH}_3$	350
	7	$\text{CH}_3-\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)-\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{SiO} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_{10} \end{array}\right)-\text{Si}-\text{CH}_3$	80
	8	$\text{CH}_3-\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_{10}$	-
	9	無 添加	-

-13-

-328-

-14-

第 2 表

	オルガノポリシロキサン N_h	照射前	15時間 照射後	30時間 照射後
本発明	1	○	○	○
	2	○	○	○
	3	○	○	○
比較例	4	○	××	××
	5	○	×	××
	6	○	△	△
	7	○	△	×
	8	○	×	××
	9	××	××	××

実施例 2

実施例 1 で使用したオルガノポリシロキサンの代りに、第 3 表に示すオルガノポリシロキサンをそれぞれ同量添加した以外は実施例 1 と同一条件で成形発泡硬化体を製造した。これについて、実施例 1 と同様の吸水性試験を行なった結果を第 4 表に示す。

実施例 1 と同様の結果が得られた。

-15-

第 4 表

	オルガノポリシロキサン N_h	照射前	15時間 照射後	30時間 照射後
本発明	10	○	○	○
	11	○	○	○
比較例	12	○	××	××
	13	○	××	××
	14	○	×	××
	15	○	△-×	×
	16	××	××	××

実施例 3

セメントと乾燥砂とを配合した家庭用簡易型セメント 100 部、粉砕した石綿 3 部、実施例 1 で使用したオルガノポリシロキサン N_h 2 および 4 の添加量をそれぞれ 0.1, 0.5, 1, 3, 5, 8 部 および水 15 部とをプロペラ式攪拌機を用いて十分混練した後、厚さ 2 mm のセメント瓦に成形し、温度 100 °C の室内で 5 日間硬化させた。次いで、熱風乾燥機中で 130 °C, 5 時間乾燥した。

特開昭59-232954(5)

第 3 表

	No	オルガノポリシロキサン	RF (%) (est)
本発明	10	$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{Si}(\text{O}) - \text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	15
本発明	11	$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{Si}(\text{O}) - \text{Si}(\text{O}) - \text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	35
比較例	12	$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ $\text{CH}_3 - \text{Si}(\text{O}) - \text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	100
比較例	13	$\text{HO} - \text{CH}_3 - \text{CH}_3$ $\text{CH}_3 - \text{Si}(\text{O}) - \text{H}$	110
比較例	14	$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ $\text{CH}_3 - \text{Si}(\text{O}) - \text{Si}(\text{O}) - \text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	5
比較例	15	$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ $\text{CH}_3 - \text{Si}(\text{O}) - \text{Si}(\text{O}) - \text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	150
	16	$\text{H}_3\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}(\text{CH}_3)_2 - \text{Si}(\text{OCH}_3)_2$	-

-16-

このセメント瓦について、南方向に 45 度傾けて、屋外曝露試験を 2 節月および 4 節月行ない、吸水性を比較した。その結果を第 5 表に示すとおり、本発明の吸水性は比較例にくらべて極めて良好であった。

第 5 表

オルガノポリシロキサン N_h	添加量 (部)	屋外曝露前	曝露 2 節月後	曝露 4 節月後
2 (本発明)	0.1	○	△	△
	0.5	○	○	○
	1	○	○	○
	3	○	○	○
	5	○	○	○
	8	○	○	○
4 (比較例)	0.1	○	××	××
	0.5	○	××	××
	1	○	××	××
	3	○	○	△
	5	○	○	△
	8	○	○	△

-17-

-329-

-18-

実施例 4

生石灰30部にケイ石粉末70部、水1500部を加え、180℃のオートクレーブ中で6時間熱処理した。次いで、冷却したスラリー中に粉碎したアスペスト繊維100部、ポルトランドセメント100部および実施例1で使用したオルガノポリシロキサン^{1, 2, 3, 4 および 9 (無添加)}を各8部添加後、フェルトクロスを使って脱水成形し、再び、180℃のオートクレーブ中で3時間熱処理した。その後120℃で10時間乾燥して成形体を作製した。この成形体を5×5cmの大きさに切断し、サンシヤイン型のウエザーメータで30時間照射し、照射しないものも含めて撥水性の試験を行なった。この結果を第6表に示す。第6表に示したように、本発明になる成形体の撥水性は比較例にくらべ、ウエザーメータ照射後も良好であり、耐候性があることを示した。

-19-

代りに、上記のオルガノポリシロキサンを使用した以外は実施例1と同じ条件で発泡成形し、実施例1同様撥水性試験を行なった結果、ウエザーメータ30時間照射後も撥水性は極めて良好で、照射前と変わらなかった。

特許出願人 トーレ・シリコーン株式会社

特開昭59-232954(6)

第 6 表

	オルガノポリシロキサン No.	照射前	30時間 照射後
本発明	1	○	○
	2	○	○
	3	○	○
比較例	4	○	××
	無添加	××	××

実施例 5

攪拌機およびコンデンサーのついた1ℓの四つロフラスコに、 $C_6H_{13}SiCl_3$ を131.7g(25モル%), $(CH_3)_2SiCl_2$ を103.2g(33モル%), $(CH_3)_3SiCl$ を108.5g(42モル%)およびトルエン300gを加え、攪拌しながら昇温し、水60gを滴下した。反応終了後、苛性ソーダ溶液で中和し、水洗後、トルエンを留去し、粘度450センチストークスのオルガノポリシロキサン油状物を得た。

実施例1で使用したオルガノポリシロキサンの

-20-

-21-

-330-

昭 63. 11. 2 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 58 年特許願第 105516 号(特開 昭 59-232954 号, 昭和 59 年 11 月 27 日発行 公開特許公報 59-23310 号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。
3 (1)

Int. C.I.	識別記号	庁内整理番号
C04B 28/20 //(C04B 28/20 24:42)		6512-4G 6512-4G

手続補正書

昭和63年 7月21日

特許庁長官 吉田 文雄 殿

通

1. 事件の表示

昭和58年 特許願 第105516号

2. 発明の名称

撥水性成形硬化体の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

郵便番号 103

住所 東京都中央区日本橋室町二丁目3番16号

名称 トーレ・シリコーン株式会社

代表者 森 中 正 巳

(連絡先 電話0436-21-3101特許部)

4. 補正命令の日付

自発

5. 補正により増加する発明の数

0

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

63. 7. 22
明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

(1) 第14頁の第1表を別紙の通り補正する。

別 紙

第 1 表

	N _o	オルガノポリシロキサン	粘度 (est)
本発明	1	CH ₃ - <chem>CH2-SiO[CH2-CH2-SiO]2Si-CH3</chem> -CH ₃ CH ₃ - <chem>CH2-SiO[CH2-CH2-SiO]2Si-CH3</chem> -CH ₃	12
	2	CH ₃ - <chem>CH2-SiO[CH2-CH2-SiO]2Si-CH3</chem> -CH ₃ CH ₃ - <chem>CH2-SiO[CH2-CH2-SiO]2Si-CH3</chem> -CH ₃	25
	3	CH ₃ - <chem>CH2-SiO[CH2-CH2-SiO]2Si-CH3</chem> -CH ₃ CH ₃ - <chem>CH2-SiO[CH2-CH2-SiO]2Si-CH3</chem> -CH ₃	95
比較例	4	CH ₃ - <chem>CH2-SiO[CH2-CH2-SiO]2Si-CH3</chem> -CH ₃ CH ₃ - <chem>CH2-SiO[CH2-CH2-SiO]2Si-CH3</chem> -CH ₃	20
	5	CH ₃ - <chem>CH2-SiO[CH2-CH2-SiO]2Si-CH3</chem> -CH ₃ CH ₃ - <chem>CH2-SiO[CH2-CH2-SiO]2Si-CH3</chem> -CH ₃	450
	6	CH ₃ - <chem>CH2-SiO[CH2-CH2-SiO]2Si-CH3</chem> -CH ₃ CH ₃ - <chem>CH2-SiO[CH2-CH2-SiO]2Si-CH3</chem> -CH ₃	350
	7	CH ₃ - <chem>CH2-SiO[CH2-CH2-SiO]2Si-CH3</chem> -CH ₃ CH ₃ - <chem>CH2-SiO[CH2-CH2-SiO]2Si-CH3</chem> -CH ₃	80
	8	CH ₃ -Si-C ₂ H ₅ CH ₃	-
	9	無 級 加	-

- / -
(2)